

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/25345 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 5/03, 127/12 谷澤大輔 (TANIZAWA, Daisuke) [JP/JP]. 津田暢彦 (TSUDA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/05458
- (22) 国際出願日: 1999 年 10 月 4 日 (04.10.1999) (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深川亮一 (FUKAGAWA, Ryoichi) [JP/JP]. 岩切龍治 (IWAKIRI, Ryuji) [JP/JP]. 田野恵祐 (TANO, Keisuke) [JP/JP].
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORORESIN POWDER COATING COMPOSITION EXCELLENT IN BASE PROTECTION

(54) 発明の名称: 基材保護性に優れたフッ素樹脂粉体塗料

(57) Abstract: A thermosetting fluororesin powder coating composition comprising a mixture of 100 parts by weight of a fluororesin coating powder with 0.01 to 5 parts by weight of a fine silicon oxide powder having an average particle diameter not larger than 1/100 that of the fluororesin coating powder. The powder coating composition is useful in various fields where weatherability is required. It can sufficiently protect bases, especially metallic ones.

(57) 要約:

フッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1/100以下の平均粒径を有する酸化ケイ素微粉末を、フッ素樹脂粉体塗料粉末100重量部に対し0.01～5重量部混合してなる熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料。この本発明の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料によれば、耐候性が要求される各種分野の塗料として、さらに基材、特に金属基材の保護も充分に達成できるものである。

WO 01/25345 A1

明 細 書

基材保護性に優れたフッ素樹脂粉体塗料

技術分野

本発明は基材、特に金属基材の保護に優れた熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料に関する。

背景技術

熱硬化型粉体塗料に用いられる樹脂としては主としてエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が使用されている。

また、汎用粉体塗料用樹脂の耐候性を改善するために粉体塗料用樹脂に熱硬化型フッ素樹脂を使用することが提案されている（特公平6-104792号公報、特開平6-345822号公報）。

しかし熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を金属基材に塗装した場合、フッ素樹脂塗膜自体の耐候性に問題はないが、たとえば屋外に長期間曝露したとき金属基材の劣化が進み、主として錆びによる腐食が生じてしまう。この現象は耐候性に劣る汎用粉体塗料では認識されておらず、熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料、特にこれを静電塗装法により塗装した場合に顕著に現われる。

本発明者らは、フッ素樹脂粉体と特定の関係にある酸化ケイ素粉体を混合することにより、基材保護性、特に金属基材の保護性に優れた熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を提供できることを見出した。

熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料は高価なフッ素樹脂を使

用するので、嵩増やしのために充填材や顔料として酸化ケイ素などの粉末を配合することが知られているが（前記特公平6-104792号公報、特開平6-345822号公報）、その粒径は比較的大きく、後述するように基材の保護効果は得られない。

また、汎用粉体塗料については、平均粒径が50ミクロン（nm）以下の酸化ケイ素粉末を混合することが提案されているが（特開昭51-42731号公報）、この公報では、汎用粉体塗料の流動浸漬塗装時やスプレー塗装時の流動性が改善されると記載されているだけであり、熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料はもとより、前記の基材保護という課題すら全く認識されていない。

発明の開示

すなわち本発明は、フッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1/100以下の平均粒径を有する酸化ケイ素微粉末を混合してなる熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料に関する。

前記酸化ケイ素微粉末の混合量は、フッ素樹脂粉体塗料粉末100重量部（以下、「部」という）に対し0.01～5部とするのが好ましい。

本発明の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料は、フッ素樹脂および硬化剤を溶融混練したのち粉碎してフッ素樹脂粉体塗料を製造する際、該粉碎時または粉碎後にフッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1/100以下の平均粒径を有する酸化ケイ素微粉末を混合することによって製造することができる。

また本発明は、これらの熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を金属基材に塗装して得られる塗装物品にも関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用する熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末は、基本的に熱硬化型フッ素樹脂粉体と硬化剤と前記酸化ケイ素微粉末、さらに要すれば顔料などの添加剤とからなる。

樹脂成分としての熱硬化型フッ素樹脂としては含フッ素単量体単位と架橋性反応基を必須成分として有する重合体であれば特に制限はない。

含フッ素単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロビニルエーテル、モノフルオロエチレンなどの1種または2種以上があげられる。さらに要すれば、非フッ素系の単量体を共重合させたものでもよい。

架橋性反応基としては、たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、グリシジル基、イソシアネート基などのほか、臭素やヨウ素などのハロゲン原子などがあげられる。

粉体樹脂成分として前記の熱硬化型フッ素樹脂に加えて、要すれば非フッ素系の前記の汎用の熱硬化型樹脂、たとえばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などを配合してもよい。

硬化剤としては、従来より熱硬化型粉体塗料に使用されているものが使用でき、たとえばブロック化イソシアネート化合物、酸無水物、ポリアミン化合物、グリシジル化合物、イソシアヌレート化合物、多塩基酸などがあ

げられる。

そのほか、粉体塗料で通常使用されている各種の添加剤、たとえば顔料、充填剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、流動性調整剤、酸化防止剤、熱劣化防止剤、艶調整剤、電荷制御剤なども適宜配合してもよい。

本発明に使用できる熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末としては、たとえば特公平6-104792号公報、特開平5-331388号公報、特許第2782726号明細書などに記載されている熱硬化型フッ素樹脂を使用する粉体塗料粉末があげられる。

本発明において酸化ケイ素微粉末を混合する熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末（以下、単に「粉体塗料粉末」と言うこともある）は、熱硬化型フッ素樹脂に硬化剤、要すれば顔料、その他の添加剤を混合し、この混合物を熔融混練して得られる熔融混練物を粉碎して得られる粉末である。その平均粒径は通常1～150 μ m、好ましくは10～50 μ m程度である。また後述するように、酸化ケイ素微粉末をフッ素樹脂や硬化剤などに熔融混練する前に混合し、ついで熔融混練後、粉碎してもよい。

かかる粉体塗料粉末に混合する酸化ケイ素微粉末は、粉体塗料粉末の平均粒径よりも平均粒径が小さい酸化ケイ素微粉末である。

本発明における酸化ケイ素微粉末の働きは明らかではないが、粉体塗料粉末中に混入させておくよりも、粉末粒子表面に付着させておく方が効果が大きいことから、おそらくフッ素樹脂粉体塗料粉末の粒子表面に酸化ケイ素微粉末を付着させることにより、汎用樹脂よりも帯電性の高いフッ素樹脂に不可避免的に発生する塗装時、特に

静電塗装時の放電を効果的に抑制することができ、それにより塗膜にピンホールが発生することを防止でき、結果として基材保護能をより一層向上させることができるからであると推測される。

したがって酸化ケイ素微粉末の混合時期は、前記のように熱硬化型フッ素樹脂と硬化剤などと一緒に熔融混練したのち粉碎してもよいが、熱硬化型フッ素樹脂と硬化剤などとの熔融混練物を調製しこれを粉碎する際、または粉碎後に混合するのが、粉体塗料粉末の粒子表面に有効かつ均一に付着させることができる点から好ましい。

酸化ケイ素微粉末の混合量は、熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末100部に対し、0.01～5部、好ましくは0.02～3部、さらに好ましくは0.03～1部、特に好ましくは0.05～0.5部である。混合量が多くなりすぎると塗膜が濁り、光沢が低下する。少なすぎると基材の保護効果が得られなくなる。

好ましく使用できる酸化ケイ素微粉末としては、粉体塗料粉末粒子の平均粒径の $1/100$ 以下、さらには $1/1000$ 以下、特に $1/3000 \sim 1/10000$ の平均粒径を有するものが好ましい。具体的には、約5～500nm、さらには5～50nmの酸化ケイ素微粉末があげられる。さらに粉体塗料の貯蔵安定性が優れる点から4%水性分散液でのpHが3～7の酸性領域にあるものが好ましく、またフッ素樹脂との親和性が良好な点から疎水性のものが好ましい。なお、若干の不純物、たとえば酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタンなどの金属酸化物を含むものであってもよい。

本発明の粉体塗料により特に保護が期待される基材と

しては、アルミニウム、ステンレススチール、銅、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板などの金属基材のほか、プラスチック基材、ゴム基材、木材や石などの天然基材などがあげられる。これらのうち、錆びなどの腐食が最も問題となる金属基材、特にステンレススチール、各種鋼板などの金属基材の保護に本発明は最適である。

塗装方法は粉体塗料の塗装で従来より採用されている各種の塗装方法が採用できるが、ピンホールの発生が特に問題となる静電塗装法で本発明の効果が最も期待できる。塗装条件は従来と同様でよい。

本発明の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を塗装して得られる物品としては、たとえばつぎに列挙する物品があげられるが、これらに限定されるものではない。

建材：

アルミニウム製サッシ、フェンス、門扉、バルコニー、手摺、面格子、シャッター、ドア、テラス

家庭用品（電化製品など）：

籠、受け皿、各種清掃器具、レンジ、レンジフード、空調設備、冷暖房設備、洗濯機、換気扇、ミシン

保安器具：

消火器、消火設備、消火栓ポール、落下防止網、安全靴

航空機：

航空機の外装

船舶：

船外機、スクルー、レーダー、船底

車両（自動車、列車など）：

各種車体の外装および内装、ワイパー、バンパー、ホ

イール、パイプ、ブレーキ、サンルーフ、ドアの把手、シフトレバー、ドライブシャフト、レールの継手、ボルトナット

その他の金属製品：

ポンベ、ドラム缶、ペール缶、醸造タンク、コンテナ、机、椅子、各種インテリア部品、家具装飾品

つぎに本発明を実施例にしたがって説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

（熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末の調製）

クロトリフルオロエチレン／シクロヘキシルビニルエーテル／イソブチルビニルエーテル／ヒドロキシブチルビニルエーテル（重量比：約 50 / 16 / 9 / 25）共重合体（水酸基価：120 mg KOH / g、ガラス転移温度：45℃、加熱減量：2重量％以下、テトラヒドロフラン中で30℃にて測定した固有粘度 $[\eta]$ ：0.21）を衝撃式ハンマーミルで粉碎して熱硬化型フッ素樹脂粉末を作製した。このフッ素樹脂粉末44部、顔料（二酸化チタン）30部および硬化剤（ヒュルス社製のアダクトB-1530）26部をドライブレンダー（三井化工機械（株）製のヘンシェルミキサー）で約1分間均一に混合したのち80～100℃の温度で押出混練機（ブス社製のブスコニーダーPR-46）により熔融混練し、冷却後ハンマー式衝撃粉碎機で微粉碎し、さらに150メッシュの金網で粗粉碎物を除いて、実施例に使用する熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末（平均粒径：35 μ m）を調製した。

（酸化ケイ素微粉末の混合）

上記で調製した熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料粉末 100 g に平均粒径 7 nm の疎水性の酸化ケイ素微粉末（日本アエロジル（株）製のアエロジル 380、4% 水性分散液の pH : 4）を 0.07 g 加え、前記ドライブレンダーで 15 分間ドライブレンダーし、本発明の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を得た。

（基材の保護性の試験）

得られた熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を厚さ 0.03 mm にクロメート処理されたステンレススチール板（SUS 304）に、コロナ式粉体塗装ガン（小野田セメント（株）製の GX 33000）により印可電圧 60 kV で静電塗装し、200℃で 15 分間焼き付けて、試験用の塗板を作製した。

この塗板について、以下の特性を調べた。結果を表 1 に示す。

塗膜外観

得られた塗板の塗膜表面を目視で観察し、特に表面の平滑性（凹凸）およびピンホールの有無に着目して評価する。

耐候性

得られた塗板を沖縄県の宮古島において 2 年間屋外で曝露し、目視により曝露前後の塗膜表面状態および基材の状態を観察する。評価基準はつぎのとおりとする。

A : 塗膜および基材の両者共、変化なし。

B : 塗膜に白斑（色の変化）が生じているが、基材には変化なし。

C : 塗膜に白斑（色の変化）が生じており、基材にも部分的に錆び（糸錆び）が生じている。

D：塗膜に広く白斑（色の変化）が生じており、しかも基材の全面に錆びが発生している。

実施例 2 ～ 3

酸化ケイ素微粉末として平均粒径が 12 nm の酸化ケイ素微粉末（日本アエロジル（株）製のアエロジル 200、実施例 2）および平均粒径が 100 nm の酸化ケイ素微粉末（熔融シリカの破碎品。実施例 3）を用いたほかは実施例 1 と同様にして本発明の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を調製し、さらに試験用の塗板を作製した。この塗板の特性を実施例 1 と同様にして調べた。結果を表 1 に示す。

実施例 4

平均粒径が 7 nm の酸化ケイ素微粉末（前記アエロジル 380）0.07 g を実施例 1 で使用したものと同じフッ素樹脂、顔料（二酸化チタン）および硬化剤（配合量も同じ）と共にドライブレンドしたのち熔融混練し、ついで粉碎し、フルイ分けして平均粒径 35 μ m の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を得た。

この粉体塗料を用いて実施例 1 と同様にして塗板を作製し、塗板の特性を調べた。結果を表 1 に示す。

比較例 1

酸化ケイ素微粉末を混合しなかったほかは実施例 1 と同様にして比較用の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を調製した。

この粉体塗料を用いて実施例 1 と同様にして塗板を作製し、塗板の特性を調べた。結果を表 1 に示す。

比較例 2

酸化ケイ素粉末として平均粒径が 40000 nm の酸

化ケイ素粉末（熔融シリカの破碎品）を用いたほかは実施例 1 と同様にして比較用の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料を調製した。

この粉体塗料を用いて実施例 1 と同様にして塗板を製作し、塗板の特性を調べた。結果を表 1 に示す。

比較例 3

粉体塗料用の樹脂としてエポキシ樹脂（シェル化学社製のエピコート 1004）を使用し、硬化剤にシェル化学社製のエピキュア 108FF を使用したほかは実施例 1 と同様にして比較用の熱硬化型エポキシ樹脂粉体塗料を調製した。

この粉体塗料を用いて実施例 1 と同様にして塗板を製作し、塗板の特性を調べた。結果を表 1 に示す。

表 1

	酸化ケイ素粉末 の平均粒径 (nm)	酸化ケイ素 粉末の 混合時期	塗膜外観 (耐候性 試験前)	耐候性 試験
実施例 1	7	粉碎後	良好	A
実施例 2	12	粉碎後	良好	B
実施例 3	100	粉碎後	良好	C
実施例 4	7	熔融混練前	良好	C
比較例 1	—	—	微細なピン ホール発生	D
比較例 2	40000	粉碎後	良好	D
比較例 3	7	粉碎後	良好	D

表 1 から明らかなように、酸化ケイ素微粉末を混合した熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料は耐候性に優れ、しかも基材の保護効果も奏することがわかる。特に酸化ケイ素微粉末を粉碎後の粉体塗料粉末に混合することにより、基材の保護能が向上することがわかる。また、汎用のエポキシ樹脂を使用した場合は耐候性がわるく、基材にも大きな影響を与えている。

産業上の利用可能性

本発明の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料は、耐候性が要求される各種分野の塗料として基材の保護も充分に達成できるものである。

請求の範囲

1. フッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1／100以下の平均粒径を有する酸化ケイ素微粉末を混合してなる熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料。
2. フッ素樹脂粉体塗料粉末100重量部に対し前記酸化ケイ素微粉末を0.01～5重量部混合してなる請求の範囲第1項記載の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料。
3. 前記酸化ケイ素微粒子の平均粒径がフッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1／1000以下である請求の範囲第1項または第2項記載の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料。
4. フッ素樹脂粉体塗料粉末が、フッ素樹脂および硬化剤の熔融混練物の粉碎物である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料。
5. フッ素樹脂および硬化剤を熔融混練したのち粉碎してフッ素樹脂粉体塗料を製造する方法において、粉碎時または粉碎後にフッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1／100以下の平均粒径を有する酸化ケイ素微粉末を混合することを特徴とする熱硬化型フッ素樹脂粉体塗料の製造法。
6. フッ素樹脂粉体塗料粉末100重量部に対し前記酸化ケイ素微粉末を0.01～5重量部混合する請求の範囲第5項記載の製造法。
7. 前記酸化ケイ素微粒子の平均粒径がフッ素樹脂粉体塗料粉末の平均粒径の1／1000以下である請求の範囲第5項または第6項記載の製造法。
8. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の熱硬

化型フッ素樹脂粉体塗料を金属基材に塗装して得られる塗装物品。

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 99/05458	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ . C09D5/03, C09D127/12			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ . C09D5/03, C09D127/12			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) 特許ファイル (PATOLIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	EP, 301557, A1 (NIPPON OIL AND FATS COMPANY, LIMITED) 01.02.89 Claim 1; page 7, lines 5-14 &US, 5147934, A&JP, 1-103670, A, 請求項 1, 第 6 頁右上欄第 17 行目 ～左下欄第 8 行目	1-8	
Y	EP, 493076, A2 (SOMAR CORPORATION) 01.07.92 Claim 1; Example 1 &US, 5319002, A&JP, 6-122844, A, 請求項 1, 実施例 1	1-8	
Y	JP, 9-143401 (株式会社巴川製紙所) 3.6月.1997 (03.06.97), 請求項 1, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-8	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.12.99		国際調査報告の発送日 28.12.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子	4V 2935 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

1

2

3